

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-246841

(43)Date of publication of application : 05.09.2003

(51)Int.Cl.

C08G 59/30

C08G 59/40

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 2002-253794

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.2002

(72)Inventor : NAKAMURA SHINYA
KATAYOSE MITSUO

(30)Priority

Priority number : 2001388008 Priority date : 20.12.2001 Priority country : JP

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND ELECTRONIC PART DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition excellent in curability at moisture absorption, flow property, and reflow crack resistance and to provide electronic part devices equipped with elements sealed with this epoxy resin composition.

SOLUTION: The composition comprises, as essential components, (A) an epoxy resin containing a sulfur atom, (B) a phenolic resin, and (C) an addition product of a phosphine compound in which at least one alkyl group is bonded to the phosphorous atom and a quinone compound. There is also provided the electronic part devices equipped with the elements sealed with this epoxy resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-246841

(P2003-246841A)

(43) 公開日 平成15年9月5日(2003.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 G 59/30		C 0 8 G 59/30	4 J 0 3 6
59/40		59/40	4 M 1 0 9
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
23/31			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-253794(P2002-253794)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成14年8月30日(2002.8.30)	(72) 発明者	中村 真也 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式 会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2001-388008(P2001-388008)	(72) 発明者	片寄 光雄 茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式 会社総合研究所内
(32) 優先日	平成13年12月20日(2001.12.20)	(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和 (外7名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及び電子部品装置

(57) 【要約】

【課題】 吸湿時の硬化性、流動性及び耐リフロークラック性に優れるエポキシ樹脂組成物、及びこのエポキシ樹脂組成物により封止された素子を備えた電子部品装置を提供する。

【解決手段】 (A) 硫黄原子を含有するエポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂及び(C) リン原子に少なくとも一つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物を必須成分とするエポキシ樹脂組成物、及びこのエポキシ樹脂組成物により封止された素子を備えた電子部品装置。

(2)

特開 2003-246841

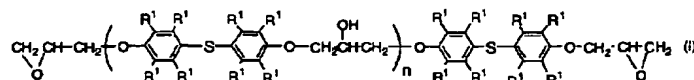
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 硫黄原子を含有するエポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂及び (C) リン原子に少なくとも一つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物を必須成分とするエポキシ樹脂組成物。

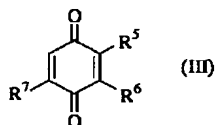
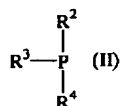
【請求項 2】 (A) 硫黄原子を含有するエポキシ樹脂*



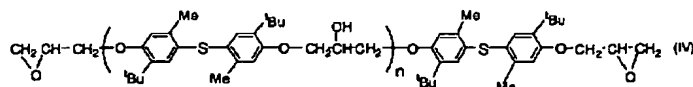
(ここで、式 (I) 中の R^1 は水素原子又は炭素数 1～12 のアルキル基及びアリアル基を示し、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。 n は、平均値であり 0～10 の正数を示す。)

【請求項 4】 (C) リン原子に少なくとも一つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物が、下記一般式 (II) で示されるホスフィン化合物と下記一般式 (III) で示されるキノン化合物との付加反応物である請求項 1～3 記載のエポキシ樹脂組成物

【化 2】



※



(ここで、一般式 (IV) 中の n は平均値であり 0～10 の正数を示す。)

【請求項 7】 (B) フェノール樹脂が下記一般式 (V)～(IX) のいずれかで示されるフェノール樹脂の

* がスルフィド骨格を有するエポキシ樹脂である請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) 硫黄原子を含有するエポキシ樹脂が下記一般式 (I) で示される化合物である請求項 1 記載又は請求項 2 記載のエポキシ樹脂組成物

【化 1】

※ (ここで、式 (II) 中の R^2 は炭素数 1～12 のアルキル基を示し、 R^3 及び R^4 は、水素原子又は炭素数 1～12 の炭化水素基を示し、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。また、式 (III) 中の R^5 ～ R^8 は、水素原子又は炭素数 1～18 の炭化水素基を示し、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。 R^5 と R^8 が結合して環状構造となってもよい。)

【請求項 5】 (D) 無機充填剤をさらに含有し、その配合量がエポキシ樹脂組成物に対して 55～90 体積% である請求項 1～4 記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】 (A) 硫黄原子を含有するエポキシ樹脂が下記一般式 (IV) で表されるエポキシ樹脂を含有してなる請求項 1～5 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物

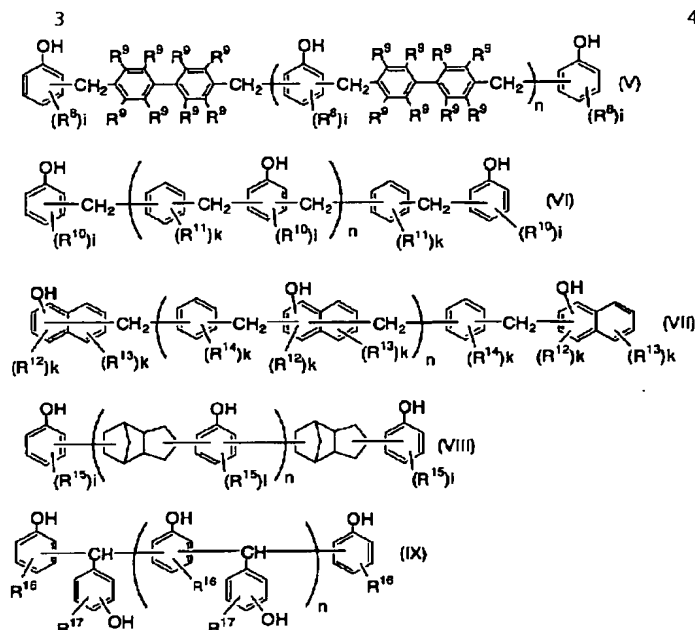
【化 3】

少なくとも 1 種を含有してなる請求項 1～6 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物

【化 4】

(3)

特開2003-246841



(ここで、一般式 (V) ~ (IX) 中の R⁸ ~ R¹⁷ は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。n は平均値であり 0 ~ 10 の正数を示し、i は 0 ~ 3 の整数、j は 0 ~ 2 の整数、k は 0 ~ 4 の整数、r は 0 ~ 4 の整数を示す。)

【請求項 8】 請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物により封止された素子を備えた電子部品装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、成形材料、積層板用又は接着剤の材料として好適なエポキシ樹脂組成物、及びこのエポキシ樹脂組成物により封止された素子を備えた電子部品装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、成形材料、積層板用、接着剤用材料等にエポキシ樹脂が広範囲に使用され、トランジスタ、IC 等の電子部品の素子封止の分野ではエポキシ樹脂組成物が広く用いられている。この理由としては、エポキシ樹脂が成形性、電気特性、耐湿性、耐熱性、機械特性、インサート品との接着性等の諸特性にバランスがとれているためである。特に、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂とフェノールノボラック硬化剤の組み合わせはこれらのバランスに優れており、IC 封止用成形材料のベース樹脂として主流になっている。また、硬化促進剤としては 3 級アミン、イミダゾール等のアミン化合物、ホスフィン類、ホスホニウム等のリン化合物が一般に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 近年、電子部品のプリント配線板への高密度実装が進んでおり、これに伴い電子部品は従来のピン挿入型のパッケージから、表面実装型のパッケージが主流になりつつある。IC、LSI などの表面実装型 IC は、実装密度を高くするために素子のパッケージに対する占有体積がしだいに大きくなり、パッケージの肉厚は非常に薄くなってきた。さらに、ピン挿入型パッケージは、ピンを配線板に挿入した後に配線板裏面からはんだ付けが行われるためパッケージが直接高温にさらされることがなかったのに対し、表面実装型 IC は配線板表面に仮止めを行った後、はんだバスやリフロー装置などで処理されるため、直接はんだ付け温度にさらされる。この結果、IC パッケージが吸湿した場合、はんだ付け時に吸湿水分が急激に膨張しパッケージクラックに至り、これが大きな問題になっている。

【0004】 このはんだ付け時のパッケージクラックに対する耐性、いわゆる耐リフロックラック性を改良するために、無機充填剤を多く含むエポキシ樹脂組成物が提案されている。しかし、無機充填剤量の増加は成形時の流動性の低下を招き、充填不良、ボイド発生等の成形上の障害や IC チップのボンディングワイヤが断線し導通不良が発生するなど、成形品の性能低下を招くため、無機充填剤の増加量には限界があり、結果として耐リフロックラック性の著しい向上が望めないという問題があった。

【0005】 特にトリフェニルホスフィン等のリン系硬化促進剤や 1, 8 - ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン - 7 等のアミン系硬化促進剤を用いた場合、流動性が低く、耐リフロックラック性の著しい向上が望めない

50

(4)

特開 2003-246841

5

6

いのが実情である。このような問題点を改善するために、トリフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物を硬化促進剤として用いる方法（特開平9-157497公報）、電子供与性置換基を有するフェニル基を3つ有するホスフィンと無水マレイン酸又はキノン類との付加反応物を硬化促進剤として用いる方法（特開平7-228672号公報）等が提案されているが、吸湿時の硬化性に問題があった。吸湿時の硬化性が低い場合、エポキシ樹脂組成物が製造、輸送及び使用時に吸湿し、硬化不良などの問題を起こしやすい。特に、夏場の湿度の高い時期に顕著である。

【0006】更に最近、環境意識の高まりから、従来の鉛含有はんだから鉛非含有はんだを使用することが提案されている。鉛含有はんだに比べ、鉛非含有はんだは融点が高いことから、はんだ付けを行う温度も約20℃上げる必要がある。はんだ付け時の温度が上がると、水分が蒸発し膨張して生じる応力も増大し、パッケージクラックが起りやすくなる。このため、従来に比べ更に耐リフロックラック性に優れるエポキシ樹脂組成物が要求されている。

【0007】本発明は、このような状況に鑑みなされたもので、吸湿時の硬化性、流動性及び高温においても耐リフロックラック性に優れるエポキシ樹脂組成物、及びこのエポキシ樹脂組成物により封止された素子を備えた*

* 電子部品装置を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ジアリールスルフィド骨格を有する特定のエポキシ樹脂等の硫黄原子を含有するエポキシ樹脂と少なくとも一つの置換基を有するホスフィン化合物とキノン化合物を組み合わせることで、吸湿時の硬化性、流動性及び従来に比べ更に耐リフロックラック性に優れるエポキシ樹脂組成物が得られ、上記の目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

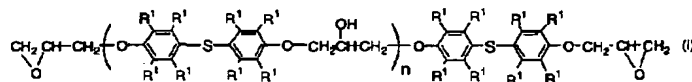
【0009】すなわち、本発明は以下に関する。

(1) (A) 硫黄原子を含有するエポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂及び(C) リン原子に少なくとも一つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物を必須成分とするエポキシ樹脂組成物。

(2) (A) 硫黄原子を含有するエポキシ樹脂がスルフィド骨格を有するエポキシ樹脂である(1)記載のエポキシ樹脂組成物。

(3) (A) 硫黄原子を含有するエポキシ樹脂が下記一般式(I)で示される化合物である(1)又は(2)記載のエポキシ樹脂組成物

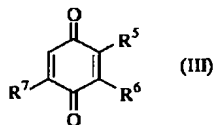
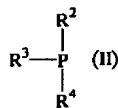
【化5】



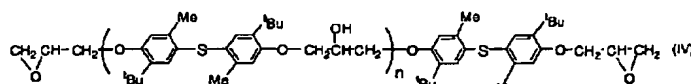
(ここで、式(I)中のR¹は水素原子又は炭素数1~12のアルキル基及びアリール基を示し、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。nは、平均値であり0~10の正数を示す。)

(4) (C) リン原子に少なくとも一つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物が、下記一般式(II)で示されるホスフィン化合物と下記一般式(III)で示されるキノン化合物との付加反応物である(1)~(3)記載のエポキシ樹脂組成物

【化6】



※



(ここで、一般式(IV)中のnは平均値であり0~10の正数を示す。)

(7) (B) フェノール樹脂が下記一般式(v)~(I x)のいずれかで示されるフェノール樹脂の少なくとも

※ (ここで、式(II)中のR²は炭素数1~12のアルキル基を示し、R³及びR⁴は、水素原子又は炭素数1~12の炭化水素基を示し、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。また、式(III)中のR⁵~R⁷は、水素原子又は炭素数1~18の炭化水素基を示し、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。R⁵とR⁶が結合して環状構造となってもよい。)

(5) (D) 無機充填剤をさらに含有し、その配合量がエポキシ樹脂組成物に対して55~90体積%である

(1)~(4)記載のエポキシ樹脂組成物。

(6) (A) 硫黄原子を含有するエポキシ樹脂が下記一般式(IV)で表されるエポキシ樹脂を含有してなる

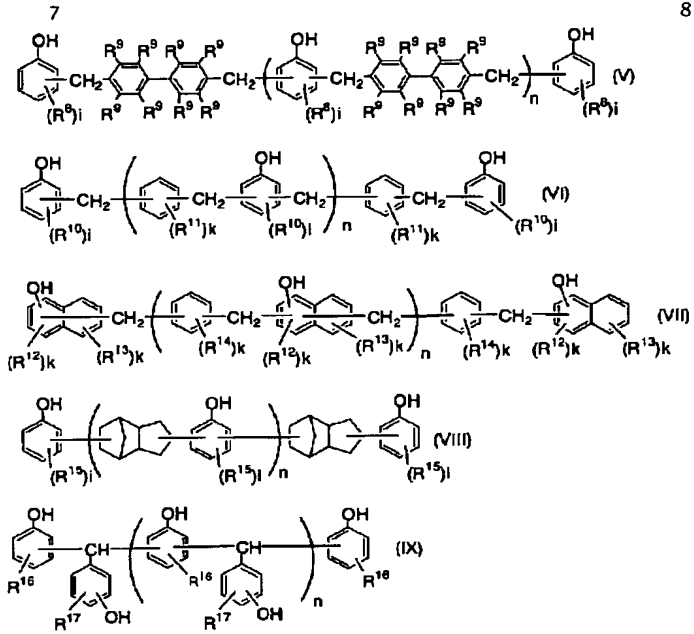
(1)~(5)のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物

【化7】

1種を含有してなる(1)~(6)のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物

【化8】

50



(ここで、一般式 (V) ~ (IX) 中の R⁸ ~ R¹⁷ は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。n は平均値であり 0 ~ 10 の正数を示し、i は 0 ~ 3 の整数、j は 0 ~ 2 の整数、k は 0 ~ 4 の整数、r は 0 ~ 4 の整数を示す。) 並びに

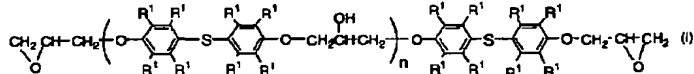
(8) (1) ~ (7) のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物により封止された素子を備えた電子部品装置。 *

*【0010】

【発明の実施の形態】本発明において用いられる (A) 硫黄原子を含有するエポキシ樹脂としては特に制限はないが、スルフィド骨格を有するエポキシ樹脂が好ましく、下記一般式で示されるエポキシ樹脂がより好ましい。

【0011】

【化9】



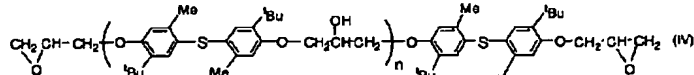
(ここで、式 (I) 中の R¹ は水素原子又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基及びアリール基を示し、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。n は、平均値であり、0 ~ 10 の正数を示す。)

【0012】上記一般式 (I) で示される硫黄原子を含有するエポキシ樹脂の中でも下記一般式 (IV) で示され※

※るエポキシ樹脂がさらに好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、YSLV-120TE (新日鐵化学社製) 等が市販品として入手可能である。

【0013】

【化10】



(ここで、一般式 (IV) 中の n は平均値であり 0 ~ 10 の正数を示す。)

【0014】本発明のエポキシ樹脂組成物にはエポキシ樹脂として硫黄原子を含有するエポキシ樹脂 (A) は単独で用いてもよいが、1 種以上の (A) 以外のエポキシ樹脂併用してもよい。ただし、その性能を発揮するために、エポキシ樹脂全量に対して、(A) 成分を合わせて 30 重量%以上使用することが好ましく、50 重量%以上使用することがより好ましい。併用できるエポキシ樹脂

脂としては特に制限はないが、例えば、一般に使用されている 1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂で、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノール A、ビスフェノール F 等のフェノール類及び/又は α-ナフトール、β-ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒ

(6)

特開2003-246841

9

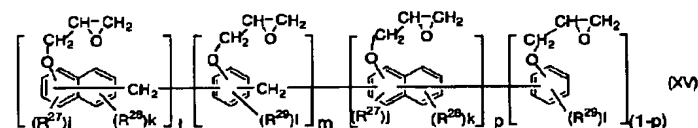
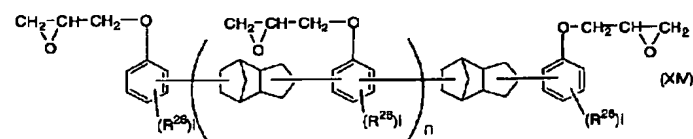
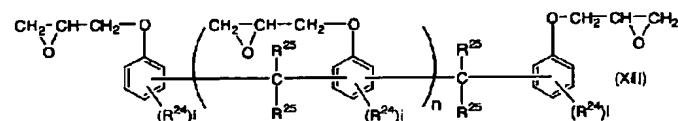
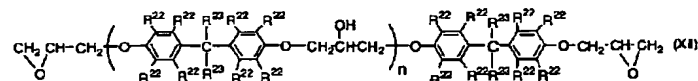
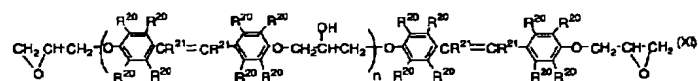
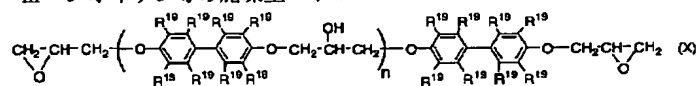
10

ド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、アルキル置換又は非置換のビスフェノール、スチルベン系フェノール類等のジグリシジルエーテル、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のアルコール類のグリシジルエーテル、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸等のカルボン酸類のグリシジルエステル、アニリン、イソシアヌール酸等の窒素原子に結合した活性水素をグリシジル基で置換したもの等のグリシジル型またはメチルグリシジル型のエポキシ樹脂、分子内のオレフィン結合をエポキシ化して得られるビニルシクロヘキセンジエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシ)シクロヘキシル-5, 5-スビロ(3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-m-ジオキサン等の脂環型エポ*

*キシ樹脂、バラキシリレン及び／又はメタキシリレン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、テルペン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、シクロペンタジエン変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、多環芳香環変性フェノール樹脂のグリシジルエーテル、ナフタレン環含有フェノール樹脂のグリシジルエーテル、ビフェニル型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの2種以上を組み合わせ併用してもよい。なかでも、下記一般式(III)～(VIII)のいずれかで示されるエポキシ樹脂が耐リフロークラック性及び流動性の点で好ましく、特に4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-тетрамチルビフェニルがより好ましい。

【0015】

【化11】



(ここで、一般式(X)～(XV)中の R^{1-9} ～ R^{2-9} は水素原子又は炭素数1～12のアルキル基を示し、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。nは平均値であり0～10の正数、pは1又は0を示し、1、mはそ

れぞれ平均値であり0～11の正数で(1+m)は平均値であり1～11の正数を示す。iは0～3の整数、jは0～2の整数、kは0～4の整数、qは1～3の整数を示す。)上記一般式(X)～(XV)中の R^{1-9} ～R

(7)

特開2003-246841

11

20 について、それぞれ全てが同一でも異なってもよいの意味は、例えば式 (III) 中の 16 個の R^{10} の全てが同一でも異なってもよいの意味である。他の $R^{20} \sim R^{29}$ についても式中に含まれるそれぞれの個数について全てが同一でも異なってもよいとの意味である。また、 $R^{10} \sim R^{29}$ はそれぞれが同一でも異なってもよい。例えば式 (X) 中の R^{20} と R^{21} の全てについて同一でも異なってもよい。

【0016】上記一般式 (XV) で示されるエポキシ樹脂としては、1 個の構成単位及び m 個の構成単位をランダムに含むランダム共重合体、交互に含む交互共重合体、規則的に含む共重合体、ブロック状に含むブロック共重合体が挙げられ、これらのいずれか 1 種を単独で用いても、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

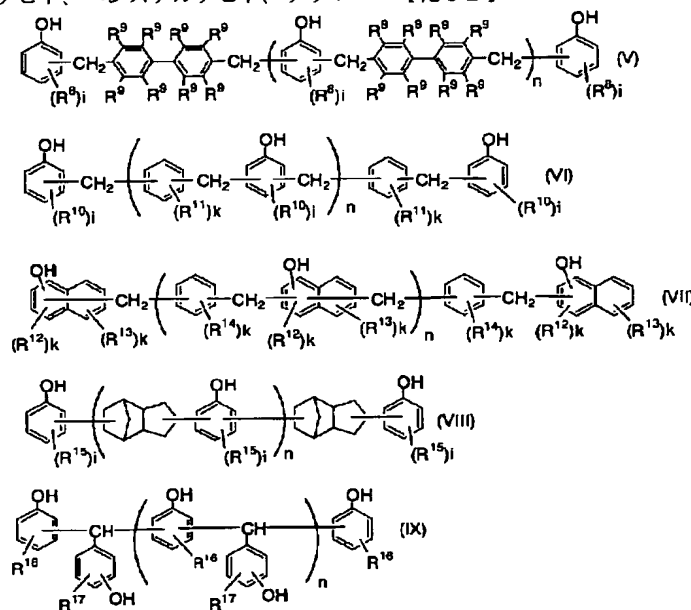
【0017】本発明において用いられる (B) フェノール樹脂としては特に制限はないが、例えば、一般に使用されている 1 分子中に 2 個以上のフェノール性水酸基を有するフェノール樹脂で、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ヒドロキノ、ビスフェノール A、ビスフェノール F、フェニルフェノール、アミノフェノール等のフェノール類及び／又は α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリ*

12

* チルアルデヒド等のアルデヒド類とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られる樹脂、フェノール類及び／又はナフトール類とジメトキシパラキシレンやビス(メトキシメチル)ピフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂、バラキシリレン及び／又はメタキシリレン変性フェノール樹脂、メラミン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン変性フェノール樹脂、多環芳香環変性フェノール樹脂、レゾルシン、カテコール、ヒドロキノ、ビスフェノール A、ビスフェノール F などの 2 官能フェノール化合物などが挙げられ、これらを単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、耐リフロークラック性の観点からは下記一般式 (IX) ~ (XII) のいずれかで示されるフェノール樹脂が好ましい。これら一般式 (IX) ~ (XII) のいずれかで示されるフェノール樹脂は、いずれか 1 種を単独で用いても 2 種以上を組み合わせ用いてもよいが、その性能を発揮するためには、(B) 成分のフェノール樹脂全量に対して合わせて 30 重量%以上使用することが好ましく、50 重量%以上使用することがより好ましい。

【0018】

【化12】



(ここで、一般式 (V) ~ (IX) 中の $R^8 \sim R^{17}$ は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示し、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。n は平均値であり 0 ~ 10 の正数を示し、i は 0 ~ 3 の整数、j は 0 ~ 2 の整数、k は 0 ~ 4 の整数、r は 0 ~ 4 の整数を示す。)

【0019】上記一般式 (V) ~ (IX) 中の $R^8 \sim R^{17}$ について、それぞれ全てが同一でも異なってもよいの意味は、例えば式 (IX) 中の i 個の R^8 の全てが同一でも相互に異なってもよいの意味である。他の $R^9 \sim R^{17}$ についても式中に含まれるそれぞれの個数について全てが同一でも相互に異なってもよいとの

50

(8)

特開2003-246841

13

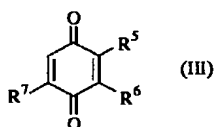
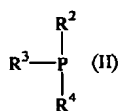
意味である。また、 $R^8 \sim R^{17}$ はそれぞれが同一でも異なってもよい。例えば R^8 と R^9 の全てについて同一でも異なってもよく、 R^{12} と R^{14} の全てについて同一でも異なってもよい。上記一般式 (IX) ~ (XII) 中の n は 0 ~ 10 の範囲であることが必要で、10 を超えた場合は (B) 成分の溶融粘度が高くなるため、エポキシ樹脂組成物の溶融成形時の粘度も高くなり、未充填不良やボンディングワイヤ (素子とリードを接続する金線) の変形を引き起こしやすくなる。1 分子中の平均 n は 0 ~ 4 の範囲に設定されることが好ましい。

【0020】本発明において (A) エポキシ樹脂と (B) フェノール樹脂との配合比率は、全エポキシ樹脂のエポキシ当量に対する全フェノール樹脂の水酸基当量の比率 (フェノール樹脂中の水酸基数 / エポキシ樹脂中のエポキシ基数) で 0.5 ~ 2.0 の範囲に設定されることが好ましく、0.7 ~ 1.5 がより好ましく、0.8 ~ 1.3 がさらに好ましい。この比率が 0.5 未満ではエポキシ樹脂の硬化が不十分となり、硬化物の耐熱性、耐湿性及び電気特性が劣る傾向があり、2.0 を超えるとフェノール樹脂成分が過剰なため硬化が不十分となったり、硬化樹脂中に多量のフェノール性水酸基が残るため電気特性及び耐湿性が悪くなったりする傾向がある。

【0021】本発明において用いられる (C) リン原子に少なくとも一つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物としては、硬化促進剤として働くものであれば特に制限されるものではないが、なかでも、硬化性の観点から下記一般式 (II) で示されるホスフィン化合物と下記一般式 (III) で示されるキノン化合物との付加反応物が好ましい。

【0022】

【化13】



(ここで、式 (II) 中の R^2 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を示し、 R^3 及び R^4 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を示し、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。また、式 (III) 中の $R^5 \sim R^7$ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を示し、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。 R^5 と R^6 が結合して環状構造となってもよい。)

【0023】上記一般式 (I) 中の R^1 は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を示すが、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基としては特に制限はなく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、

14

オクチル基、デキシル基、ドデキシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環状アルキル基、ベンジル基等のアリール基置換アルキル基、メトキシ基置換アルキル基、エトキシ基置換アルキル基、ブトキシ基置換アルキル基等のアルコキシ基置換アルキル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アルキル基、水酸基置換アルキル基等が挙げられる。

【0024】また、上記一般式 (II) 中の $R^2 \sim R^3$ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を示すが、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基としては特に制限はなく、例えば、炭素数 1 ~ 12 の置換又は非置換の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 の置換又は非置換の脂環式炭化水素基、炭素数 1 ~ 12 の置換又は非置換の芳香族炭化水素基等が挙げられる。炭素数 1 ~ 12 の置換又は非置換の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デキシル基、ドデキシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環状アルキル基、ベンジル基等のアリール基置換アルキル基、メトキシ基置換アルキル基、エトキシ基置換アルキル基、ブトキシ基置換アルキル基等のアルコキシ基置換アルキル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アルキル基、水酸基置換アルキル基等が挙げられる。炭素数 1 ~ 12 の置換又は非置換の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等及びこれらにアルキル基、アルコキシ基、アリール基、水酸基、アミノ基、ハロゲン等が置換したものなどが挙げられる。炭素数 1 ~ 12 の置換又は非置換の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、 t -ブチルフェニル基、ジメチルナフチル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、 t -ブトキシフェニル基、メトキシナフチル基等のアルコキシ基置換アリール基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アリール基、ヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基等のハロゲン置換アリール基、フェノキシ基、クレゾキシ基等のアリーロキシ基、フェニルチオ基、トリルチオ基、ジフェニルアミノ基など、及びこれらにアミノ基、ハロゲン等が置換したものなどが挙げられる。なかでも、置換又は非置換のアルキル基及びアリール基が好ましい。

【0025】上記一般式 (III) 中の $R^5 \sim R^7$ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 18 の炭化水素基を示すが、炭素

50

(9)

特開 2003-246841

15

数 1～18 の炭化水素基としては特に制限はなく、例えば、炭素数 1～18 の置換又は非置換の脂肪族炭化水素基、炭素数 1～12 の置換又は非置換の脂環式炭化水素基、炭素数 1～12 の置換又は非置換の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

【0026】炭素数 1～12 の置換又は非置換の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デキシル基、ドデキシル基等のアルキル基、アリル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアルキルアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基、ドデキシルチオ基等のアルキルチオ基、アミノ基置換アルキル基、アルコキシ置換アルキル基、水酸基置換アルキル基、アリール基置換アルキル基等の置換アルキル基、アミノ基置換アルコキシ基、水酸基置換アルコキシ基、アリール基置換アルコキシ基等の置換アルコキシ基などが挙げられる。

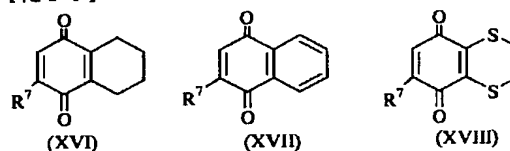
【0027】炭素数 1～18 の置換又は非置換の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等及びこれらにアルキル基、アルコキシ基、アリール基、水酸基、アミノ基、ハロゲン等が置換したものなどが挙げられる。

【0028】炭素数 1～18 の置換又は非置換の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基等のアリール基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*t*-ブトキシフェニル基等のアルコキシ置換アリール基、フェノキシ基、クレゾキシ基等のアリーロキシ基、フェニルチオ基、トリルチオ基、ジフェニルアミノ基など、及びこれらにアミノ基、ハロゲン等が置換したもの等が挙げられる。

【0029】なかでも、水素原子、置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のアルコキシ基、置換又は非置換のアリーロキシ基、置換又は非置換のアリール基、置換又は非置換のアルキルチオ基及び置換又は非置換のアリールチオ基が好ましい。

【0030】上記一般式 (II) で示されるホスフィン化合物の中でも、吸湿時の硬化性の観点からは、トリシクロヘキシルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィンが好ましい。耐リフロークラック性の観点からは、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、オクチルジフェニルホスフィン、ジオクチルフェニルホスフィン等のアルキルジフェニルホス

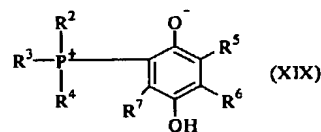
10 【0032】
【化 14】



20 【0033】上記一般式 (III) で示されるキノン化合物のなかでも、ホスフィン化合物との反応性の観点からは、1, 4-ベンゾキノン及びメチル-1, 4-ベンゾキノンが好ましく、吸湿時の硬化性の観点からは、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノン、2, 5-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノン、メトキシ-1, 4-ベンゾキノン等のアルコキシ置換 1, 4-ベンゾキノン、及び 2, 3-ジメチル-1, 4-ベンゾキノン、2, 5-ジメチル-1, 4-ベンゾキノン、メチル-1, 4-ベンゾキノン等のアルキル置換 1, 4-ベンゾキノンが好ましく、保存安定性の観点からは、2, 5-ジ-*tert*-ブチル-1, 4-ベンゾキノン、*tert*-ブチル-1, 4-ベンゾキノン、フェニル-1, 4-ベンゾキノンが好ましい。

【0034】上記一般式 (II) で示されるホスフィン化合物と上記一般式 (III) で示されるキノン化合物との付加反応物の構造としては、例えば、下記一般式 (XIX) で示される化合物が挙げられる。

【0035】
【化 15】



(ここで、 R^2 は炭素数 1～12 のアルキル基を示し、 R^3 及び R^4 は、水素原子又は炭素数 1～12 の炭化水素基を示し、 $R^5 \sim R^7$ は、水素原子又は炭素数 1～18 の炭化水素基を示し、それぞれ全てが同一でも異なってもよい。 R^5 と R^6 が結合して環状構造となってもよい。)

【0036】(C) リン原子に少なくとも一つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付

50

(10)

特開 2003-246841

17

加反応物のなかでも、吸湿時の硬化性の観点からは、トリシクロヘキシルホスフィンと1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンとメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンと2、3-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンと2、5-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンとメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンと2、3-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンと2、5-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリブチルホスフィンと1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリブチルホスフィンとメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリブチルホスフィンと2、3-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリブチルホスフィンと2、5-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリブチルホスフィンとメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリブチルホスフィンと2、3-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリブチルホスフィンと2、5-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリブチルホスフィンと2、3-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、トリブチルホスフィンと2、5-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物等のトリアルキルホスフィンとキノ

ン化合物との付加反応物が好ましい。
【0037】耐リフロークラック性の観点からは、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと1、4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンとメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと2、3-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと2、5-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンとメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと2、3-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと2、5-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ブチルジフェニルホスフィンと1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ブチルジフェニルホ

18

スフィンと2、3-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ブチルジフェニルホスフィンと2、5-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ブチルジフェニルホスフィンとメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ブチルジフェニルホスフィンと2、3-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ブチルジフェニルホスフィンと2、5-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンと1、4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンとメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンと2、3-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンと2、5-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンとメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンと2、3-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンと1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンとメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンと2、3-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンと2、5-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンとメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンと2、3-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジブチルフェニルホスフィンとメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジブチルフェニルホスフィンと2、3-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジブチルフェニルホスフィンと2、5-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジブチルフェニルホスフィンとメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジブチルフェニルホスフィンと2、3-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジブチルフェニルホスフィンと2、5-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジオクチルフェニルホスフィンと1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジオクチルフェニルホスフィンとメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジオクチルフェニルホスフィンと2、3-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジオクチルフェニルホスフィンと2、5-ジメチル-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジオクチルフェニルホスフィンとメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジオクチルフェニルホスフィンと2、3-ジメトキシ-1、4-ベンゾキノンの付加反応物、ジオク

(11)

特開2003-246841

19

チルフェニルホスフィンと2, 5-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物等のアルキルジフェニルホスフィン又はジアルキルフェニルホスフィンとキノン化合物との付加反応物が好ましく、なかでも、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ブチルジフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物等のアルキルジフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物がより好ましい。

【0038】また、保存安定性の観点からは、トリシクロヘキシルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリブチルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリオクチルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジブチルフェニルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジオクチルフェニルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ブチルジフェニルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシル-p-トリルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジブチル-p-トリルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジオクチル-p-トリルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジ-p-トリルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ブチルジ-p-トリルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジ-p-トリルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリブチルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリオクチルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジブチルフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジオクチルフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ブチルジフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシル-p-トリルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反

20

応物、ジブチル-p-トリルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジオクチル-p-トリルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジ-p-トリルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ブチルジ-p-トリルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジ-p-トリルホスフィンとフェニル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物等が好ましく、なかでも、トリシクロヘキシルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリブチルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリオクチルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジブチルフェニルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジオクチルフェニルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ブチルジフェニルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンと α -ブチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物等の少なくとも一つのアルキル基を有するホスフィン化合物と α -ブチル基を有するキノン化合物との付加反応物がより好ましい。

【0039】上記のなかでも、ホスフィン化合物とキノン化合物との反応性の観点からは、トリシクロヘキシルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリシクロヘキシルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリブチルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリブチルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリオクチルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、トリオクチルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、シクロヘキシルジフェニルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ブチルジフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ブチルジフェニルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、オクチルジフェニルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンと1, 4-ベンゾキノンの付加反応物、ジシクロヘキシルフェニルホスフィンとメチル-1, 4-ベンゾキノンの付加反応物等のリン原子に少なくとも一つのアルキル基が結合したホスフィン化合物と1, 4-ベンゾキノンの付加反応物等がより好ましい。

50

(12)

特開 2003-246841

21

【0040】(C) リン原子に少なくとも一つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物の製造方法としては特に制限はないが、例えば、原料として用いられるホスフィン化合物とキノン化合物とを両者が溶解する有機溶媒中で付加反応させて単離する方法、(B) 成分のフェノール樹脂中で付加反応させる方法等が挙げられ、後者の方法においては単離せずにそのままフェノール樹脂中に溶解した状態で、エポキシ樹脂組成物の配合成分として用いることができる。

(C) リン原子に少なくとも一つのアルキル基が結合したホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物は、1 種を単独で用いても 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0041】また、本発明の樹脂組成物には、(C) 成分以外に、エポキシ樹脂とフェノール樹脂との硬化反応を促進する硬化促進剤として一般に用いられているものを 1 種以上併用することができる。これらの硬化促進剤としては、例えば、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7 等のジアザビシクロアルケンなどのシクロアミジン化合物、その誘導体、それらのフェノールノボラック塩及びこれらの化合物に無水マレイン酸、1, 4-ベンゾキノ、2, 5-トルキノ、1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジメチルベンゾキノ、2, 6-ジメチルベンゾキノ、2, 3-ジメトキシ-5-メチル-1, 4-ベンゾキノ、2, 3-ジメトキシ-1, 4-ベンゾキノ、フェニル-1, 4-ベンゾキノ等のキノン化合物、ジアゾフェニルメタンなどの π 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の三級アミン類及びこれらの誘導体、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート等のテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩、トリフェニルホスフィン、ジフェニル(アルキルフェニル)ホスフィン、トリス(アルキルフェニル)ホスフィン、トリス(アルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(アルキル・アルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(ジアルキルフェニル)ホスフィン、トリス(トリアルキルフェニル)ホスフィン、トリス(テトラアルキルフェニル)ホスフィン、トリス(ジアルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(トリアルコキシフェニル)ホスフィン、トリス(テトラアルコキシフェニル)ホスフィン、トリアルキルホスフィン、ジアルキルアリールホスフィン、ア

22

ルキルジアリールホスフィン等の有機ホスフィン類、これら有機ホスフィン類と有機ボロン類との錯体、トリフェニルホスフィン、トリス(アルキルフェニル)ホスフィン、トリス(アルコキシフェニル)ホスフィン、ジフェニル(アルキルフェニル)ホスフィン等のアリールホスフィンと 1, 4-ベンゾキノ等の上記キノン化合物とのベタイン型付加反応物などが挙げられる。

【0042】これらの硬化促進剤を併用する場合、(C) 成分の配合量は、全硬化促進剤量に対して 30 重量%以上が好ましく、より好ましくは 50 重量%以上である。(C) 成分の配合量が 30 重量%未満であると吸湿時の硬化性又は流動性が低下し、本発明の効果が少なくなる傾向がある。

【0043】(C) 成分を含む全硬化促進剤の合計配合量は、硬化促進効果が得られれば特に制限はないが、吸湿時硬化性及び流動性の観点からは(A) エポキシ樹脂と(B) フェノール樹脂の合計量 100 重量部に対して 0. 1~10 重量部が好ましく、1~7 重量部がより好ましい。0. 1 重量部未満では短時間で硬化させることが困難で、10 重量部を超えると硬化速度が速すぎて良好な成形品が得られない場合が生じる傾向がある。

【0044】本発明のエポキシ樹脂組成物には、(D) 無機充填剤を必要に応じてさらに配合することができる。特にエポキシ樹脂組成物を封止用成形材料として用いる場合には、(D) 無機充填剤を配合することが好ましい。本発明において用いられる(D) 無機充填剤としては、一般に封止用成形材料に用いられるもので特に限定はないが、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、ガラス、アルミナ、炭酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸カルシウム、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア、タルク、クレー、マイカ等の微粉末、又はこれらを球形化したビーズなどが挙げられる。さらに、難燃効果のある無機充填剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムと亜鉛の複合水酸化物等の複合金属水酸化物、硼酸亜鉛などが挙げられる。なかでも、線膨張係数低減の観点からは熔融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましい。これらの無機充填剤は 1 種を単独で用いても 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0045】(D) 無機充填剤の配合量は、本発明の効果が得られれば特に制限はないが、エポキシ樹脂組成物に対して 55~90 体積%の範囲であることが好ましい。これら無機充填剤は硬化物の熱膨張係数、熱伝導率、弾性率等の改良を目的に配合するものであり、配合量が 55 体積%未満ではこれらの特性の改良が不十分となる傾向があり、90 体積%を超えるとエポキシ樹脂組成物の粘度が上昇して流動性が低下し成形が困難になる傾向がある。また、(D) 無機充填剤の平均粒径は 1~

(13)

特開2003-246841

23

50 μmが好ましく、10～30 μmがより好ましい。1 μm未満ではエポキシ樹脂組成物の粘度が上昇しやすく、50 μmを超えると樹脂成分と無機充填剤とが分離しやすくなり、硬化物が不均一になったり硬化物特性がばらついたり、狭い隙間への充填性が低下したりする傾向がある。流動性の観点からは、(D)無機充填剤の粒子形状は角形より球形が好ましく、(D)無機充填剤の粒度分布は広範囲に分布したものが好ましい。例えば、無機充填剤を75体積%以上配合する場合、その70重量%以上を球状粒子とし、0.1～80 μmという広範囲に分布したものが好ましい。このような無機充填剤は最密充填構造をとりやすいため配合量を増加させても材料の粘度上昇が少なく、流動性に優れたエポキシ樹脂組成物を得ることができる。

*



(0<X≤0.5、mは正の整数)

これらの陰イオン交換体の配合量は、ハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉できる十分量であれば特に制限はないが、(A)エポキシ樹脂に対して0.1～30重量%の範囲が好ましく、1～5重量%がより好ましい。

【0047】本発明のエポキシ樹脂組成物には、樹脂成分と無機充填剤との接着性を高めるためのカップリング剤として、エポキシシラン、メルカプトシラン、アミノシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン等の各種シラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウムキレート類、アルミニウム/ジルコニウム系化合物等の公知の添加剤を必要に応じて配合することができる。また、カーボンブラック、有機染料、有機顔料、酸化チタン、鉛丹、ベンガラ等の公知の着色剤を配合してもよい。

【0048】本発明のエポキシ樹脂組成物には、成形時に金型との良好な離型性を持たせるため離型剤を配合してもよい。本発明において用いられる離型剤としては特に制限はなく従来公知のものを用いることができるが、例えば、カルナバックス、モンタン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、モンタン酸エステル等のエステル系ワックス、酸化ポリエチレン、非酸化ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックス等が挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、酸化型又は非酸化型のポリオレフィン系ワックスが好ましく、その配合量としては(A)エポキシ樹脂に対して0.01～10重量%が好ましく、0.1～5重量%がより好ましい。ポリオレフィン系ワックスの配合量が0.01重量%未満では離型性が不十分な傾向があり、10重量%を超えると接着性が阻害されるおそれがある。ポリオレフィン系ワックスとしては、例えば市販品ではヘキスト社製のH4、PE、PEDシリーズ等の数平均分子量が500～10000程度の低分子量ポリエチレンなどが挙げられる。また、ポリオレフィン系ワックスに他の離型剤を併用する

24

*【0046】本発明のエポキシ樹脂組成物には、陰イオン交換体を必要に応じて配合することができる。特にエポキシ樹脂組成物を封止用成形材料として用いる場合には、封止される素子を備える電子部品装置の耐湿性及び高温放置特性を向上させる観点から、陰イオン交換体を配合することが好ましい。本発明において用いられる陰イオン交換体としては特に制限はなく、従来公知のものを用いることができるが、例えば、ハイドロタルサイト類や、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ビスマスから選ばれる元素の含水酸化物等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。なかでも、下記一般式(XX)で示されるハイドロタルサイトが好ましい。

場合、その配合量は(A)エポキシ樹脂に対して0.1～10重量%が好ましく、0.5～3重量%がより好ましい。

【0049】本発明のエポキシ樹脂組成物には、難燃性を付与するために必要に応じて難燃剤を配合することができる。本発明において用いられる難燃剤としては特に制限はなく、例えば、ハロゲン原子、アンチモン原子、窒素原子又はリン原子を含む公知の有機若しくは無機の化合物、金属水酸化物などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。難燃剤の配合量は、難燃効果が達成されれば特に制限はないが、(A)エポキシ樹脂に対して1～30重量%が好ましく、2～15重量%がより好ましい。さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物には、その他の添加剤として、シリコーンオイル、シリコーンゴム粉末等の応力緩和剤などを必要に応じて配合することができる。

【0050】本発明のエポキシ樹脂組成物は、各種成分を均一に分散混合できるのであれば、いかなる手法を用いても調製できるが、一般的な手法として、所定の配合量の成分をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、押出機等によって熔融混練した後、冷却、粉碎する方法を挙げることができる。例えば、上述した成分の所定量を均一に攪拌、混合し、予め70～140℃に加熱してあるニーダー、ロール、エクストルuder等で混練、冷却し、粉碎するなどの方法で得ることができる。成形条件に合うような寸法及び重量でタブレット化すると使いやすい。

【0051】本発明で得られるエポキシ樹脂組成物により素子を封止して得られる電子部品装置としては、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハ等の支持部材に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子等の素子を搭載し、必要な部分を本発明のエポキシ樹脂組成物で封止した、電子部品装置などが挙げられる。このような電子部

(14)

特開 2003-246841

25

品装置としては、例えば、リードフレーム上に半導体素子を固定し、ボンディングパッド等の素子の端子部とリード部をワイヤボンディングやバンプで接続した後、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いてトランスファ成形などにより封止してなる、DIP (Dual Inline Package)、PLCC (Plastic Leaded Chip Carrier)、QFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package)、SOJ (Small Outline J-lead Package)、TSOP (Thin Small Outline Package)、TQFP (Thin Quad Flat Package) 等の一般的な樹脂封止型 IC、テープキャリアにバンプで接続した半導体チップを、本発明のエポキシ樹脂組成物で封止したTCP (Tape Carrier Package)、配線板やガラス上に形成した配線に、ワイヤボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子及び／又はコンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子を、本発明のエポキシ樹脂組成物で封止したCOB (Chip On Board) モジュール、ハイブリッドIC、マルチチップモジュール、裏面に配線板接続用の端子を形成した有機基板の表面に素子を搭載し、バンプまたはワイヤボンディングにより素子と有機基板に形成された配線を接続した後、本発明のエポキシ樹脂組成物で素子を封止したBGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package) などが挙げられる。また、プリント回路板にも本発明のエポキシ樹脂組成物は有効に使用できる。

【0052】本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて、電子部品装置を封止する方法としては、低圧トランスファ成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法等を用いてもよい。

【0053】

【実施例】次に本発明の実施例を示すが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1～9、比較例 1～10

エポキシ樹脂としてはエポキシ当量 245、融点 110℃のジアリールスルフィド骨格型エポキシ樹脂 (エポキシ樹脂 1：新日鐵化学株式会社製商品名 YSLV-120TE)、エポキシ当量 196、融点 106℃のビフェ

26

ニル骨格型エポキシ樹脂 (エポキシ樹脂 2：油化シェルエポキシ株式会社製商品名 YX-4000H)、エポキシ当量 195、軟化点 62℃のオルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ樹脂 3：住友化学工業株式会社製商品名 ESCN-190-2)、エポキシ当量 393、軟化点 80℃、臭素含有量 48 重量%の臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (臭素化エポキシ樹脂)、硬化剤としては水酸基当量 176、軟化点 70℃のフェノールアララルキル樹脂 (硬化剤 1：三井化学株式会社製商品名 ミレックス XL-225)、水酸基当量 199、軟化点 89℃のビフェニル骨格型フェノール樹脂 (硬化剤 2：明和化成株式会社製商品名 MEH-7851)、水酸基当量 183、軟化点 79℃のナフトールアララルキル樹脂 (硬化剤 3：新日鐵化学株式会社製商品名 SN-170)、水酸基当量 170、軟化点 93℃のジシクロペンタジエン変性フェノールノボラック樹脂 (硬化剤 4：日本石油化学株式会社製商品名 DPP)、硬化促進剤としてはトリブチルホスフィンと 1、4-ベンゾキノンの付加反応物 (硬化促進剤 1)、トリシクロヘキシルホスフィンと 1、4-ベンゾキノンの付加反応物 (硬化促進剤 2)、シクロヘキシルジフェニルホスフィンと 1、4-ベンゾキノンの付加反応物 (硬化促進剤 3)、トリフェニルホスフィンと 1、4-ベンゾキノンの付加反応物 (硬化促進剤 4)、トリフェニルホスフィン (硬化促進剤 5)、無機充填剤としては平均粒径 17.5 μm 、比表面積 3.8 m^2/g の球状溶融シリカを用い、その他の添加成分としてはカップリング剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、着色剤としてカーボンブラック (三菱化学株式会社製商品名 MA-100)、離型剤としてカルナバワックス (株式会社セラリカ NODA 製)、難燃剤として三酸化アンチモンを用い、表 1 及び表 2 に示す重量部で配合し、混練温度 80℃、混練時間 15 分の条件でロール混練を行い、実施例 1～9、比較例 1～10 のエポキシ樹脂組成物を得た。

【0054】

【表 1】

(15)

特開2003-246841

27

28

表1 配合表(1)

配合材料	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
エポキシ樹脂1	85	85	85	85	85	85	85	43	43
エポキシ樹脂2	-	-	-	-	-	-	-	43	-
エポキシ樹脂3	-	-	-	-	-	-	-	-	43
臭素化エポキシ樹脂	15	15	15	15	15	15	15	15	15
硬化剤1	68	68	68	-	-	-	34	-	-
硬化剤2	-	-	-	77	77	-	-	43	-
硬化剤3	-	-	-	-	-	70	-	-	-
硬化剤4	-	-	-	-	-	-	33	36	73
硬化促進剤1	2.8	-	-	3.4	-	3.1	3.1	3.4	2.0
硬化促進剤2	-	3.6	-	-	-	-	-	-	-
硬化促進剤3	-	-	3.5	-	4.2	-	-	-	-
カルナバワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1
三酸化アンチモン	6	6	6	6	6	6	6	6	6
カーボンブラック	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
カップリング剤	11	11	11	11	11	11	11	11	11
溶融石英	1440	1446	1445	1512	1518	1457	1434	1534	1479
溶融石英(体積%)	80	80	80	80	80	80	80	80	80

【0055】

* * 【表2】

表2 配合表(2)

配合材料	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
エポキシ樹脂1	85	85	85	85	85	43	-	-	-	43
エポキシ樹脂2	-	-	-	-	-	43	85	85	85	-
エポキシ樹脂3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43
臭素化エポキシ樹脂	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
硬化剤1	68	68	-	-	34	-	83	83	-	-
硬化剤2	-	-	77	-	-	43	-	-	94	-
硬化剤3	-	-	-	70	-	-	-	-	-	-
硬化剤4	-	-	-	-	33	36	-	-	-	73
硬化促進剤1	-	-	-	-	-	-	2.8	-	3.4	-
硬化促進剤4	3.4	-	4.1	3.7	3.7	4.1	-	3.4	-	2.4
硬化促進剤5	-	2.4	-	-	-	-	-	-	-	-
カルナバワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
三酸化アンチモン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
カーボンブラック	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
カップリング剤	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
溶融石英	1444	1437	1517	1461	1439	1540	1552	1557	1640	1482
溶融石英(体積%)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80

【0056】実施例、比較例のエポキシ樹脂組成物を、次の各試験により評価した。評価結果を表3及び表4に示す。なお、エポキシ樹脂組成物の成形は、トランスファ成形機により、金型温度180℃、成形圧力7MPa、硬化時間90秒の条件で行った。また、後硬化は175℃で6時間行った。

(1) スパイラルフロー（流動性の指標）

EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、上記条件でエポキシ樹脂組成物を成形して流動距離（cm）を測定した。

(2) 熱時硬度

エポキシ樹脂組成物を上記条件で直径50mm×厚さ3mmの円板に成形し、成形後直ちにショアD型硬度計を用いて測定した。

(3) 吸湿時熱時硬度

エポキシ樹脂組成物を25℃/50%RHの条件で72時間放置後、上記(2)と同様に成形しショアD型硬度計を用いて測定した。

(4) 耐リフロークラック性1

42アロイフレームに寸法8×10×0.4mmのテスト用シリコンチップを銀ペーストを用いて搭載した、外形寸法14×20×2.0mmのQFP80ピンのパッケージを、エポキシ樹脂組成物を用いて上記条件で成形、後硬化して作製し、85℃、85%RHの条件で168時間吸湿させた後、ペーパーフェーズリフロー装置により、215℃、90秒の条件でリフロー処理を行って、クラックの発生の有無を確認し、試験パッケージ数(5)に対するクラック発生パッケージ数で評価した。

(5) 耐リフロークラック性2

50 吸湿時間を168時間とし、IRリフロー装置で240

(16)

特開 2003-246841

29

30

℃、10秒の条件でリフロー処理を行った以外は、上記
(4)と同様にして評価した。

(6)耐リフロックラック性3

吸湿時間を72時間、96時間、168時間とし、IR*

*リフロー装置で260℃、10秒の条件でリフロー処理
を行った以外は、上記(4)と同様にして評価した。

【0057】

【表3】

表3 評価結果(1)

評価項目	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
スパイラルフロー	115	121	111	114	112	111	110	112	113
熱時硬度	81	81	80	80	80	80	79	81	81
吸湿時熱時硬度	80	80	79	79	78	80	78	79	80
耐リフロックラック性1	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
耐リフロックラック性2	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
耐リフロックラック性3	72 h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	96 h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	168 h	2/5	3/5	1/5	1/5	0/5	1/5	0/5	2/5

【0058】

※ ※【表4】

表4 評価結果(2)

評価項目	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
スパイラルフロー	97	73	95	93	95	93	107	99	110	91
熱時硬度	77	78	75	76	73	71	83	80	82	78
吸湿時熱時硬度	58	65	51	54	44	40	82	55	81	52
耐リフロックラック性1	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
耐リフロックラック性2	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
耐リフロックラック性3 72h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	2/5	0/5	1/5	0/5
96h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	4/5	0/5	3/5	0/5
168h	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	5/5	2/5	5/5	0/5

【0059】実施例1～9は、いずれも流動性(110
cm以上)、熱時硬度(79以上)、吸湿時熱時硬度(7
8以上)に優れている。耐リフロックラック性も85
℃、85%RHで96時間吸湿後、260℃でリフロー
という厳しい条件でもクラックがなく良好である。これ
に対して、本発明の(A)成分を含まない比較例7及び
9では実施例に比べ260℃での耐リフロックラック性
に劣っている。また、本発明の(C)成分を含まない比
較例1～6、8、10では、吸湿時熱時硬度が著しく劣★

★っている。更に比較例2で流動性も劣っている。

【0060】

【発明の効果】本発明になるエポキシ樹脂組成物は、吸
湿時の硬化性及び流動性に優れ、このエポキシ樹脂組成
物を用いてIC、LSI等の電子部品を封止すれば、実
施例で示したように耐リフロックラック性が良好で、信
頼性に優れた電子部品装置を得ることができるので、そ
の工業的価値は大である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J036 AD07 AD08 AD20 AF06 AF15
AJ09 AK19 DB06 DC09 DC40
DC46 FA01 FA02 FA03 FA05
FA12 FB06 FB07 GA01 GA04
GA06 JA06 JA07 JA08
4M109 AA01 CA21 EA02 EB04